

AB

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-015233  
 (43)Date of publication of application : 18.01.1990

(51)Int.Cl. G02C 7/04  
 A61L 27/00  
 C08F299/00

(21)Application number : 63-312719  
 (22)Date of filing : 10.12.1988

(71)Applicant : MENIKON:KK  
 (72)Inventor : TOYOSHIMA NOBUYUKI  
 SHIBATA TAKANORI  
 HIRASHIMA ATSUSHI

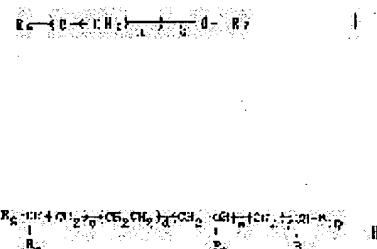
(30)Priority  
 Priority number : 63 55708 Priority date : 09.03.1988 Priority country : JP

## (54) HIGHLY HYDROUS LENS MATERIAL FOR EYE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the highly hydrous lens material for eyes having excellent gas permeability, durability and mechanical strength by subjecting a copolymer essentially consisting of a specific (meth)acrylate polymer, fatty acid vinyl ester and crosslinking agent to a hydrophilicity impartation treatment.

CONSTITUTION: The copolymer essentially consisting of the (meth)acrylate polymer which is obtd. by using an alkyl (meth)acrylate monomer and a monomer having at least two polymerizable groups within the molecule and copolymerizing these monomers and has at least average one polymerizable group within the molecule, the fatty acid vinyl ester, and the crosslinking agent is subjected to the hydrophilicity impartation treatment by saponification, by which the highly hydrous lens material for eyes is obtd. This crosslinking agent is expressed by formula I, where R5, R7 denote  $-CH=CH_2$ , etc.; (a), (b) respectively denote 0-5 integer and b=0 when a=0. The crosslinking agent is expressed by formula II, where R5, R7 are the same as mentioned above and R8 is  $-CH=CH_2$ , etc.; R9, R10 are the same or different and are a hydrogen atom; C denotes 0-3 integer; (d) denotes 0-500 integer; (e) denotes 1-10000 integer; (f) denotes 0-3 integer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-15233

⑬ Int. Cl. 5

G 02 C 7/04  
A 61 L 27/00  
C 08 F 299/00

識別記号

MRM

D

庁内整理番号

7029-2H  
6971-4C  
7445-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全17頁)

⑮ 発明の名称 高含水性眼用レンズ材料

⑯ 特願 昭63-312719

⑰ 出願 昭63(1988)12月10日

優先権主張 ⑯ 昭63(1988)3月9日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-55708

⑱ 発明者 豊嶋伸行 愛知県名古屋市西区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

⑲ 発明者 柴田孝則 愛知県名古屋市西区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

⑳ 発明者 平嶋厚 愛知県名古屋市西区枇杷島3丁目12番7号 株式会社メニコン研究所内

㉑ 出願人 株式会社メニコン 愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

㉒ 代理人 弁理士 朝日奈宗太 外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

高含水性眼用レンズ材料

## 2 特許請求の範囲

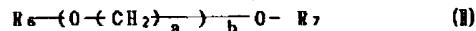
(A) アルキル(メタ)アクリレート系モノマーと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合することによりえられる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー、

(B) 脂肪酸ビニルエステルおよび

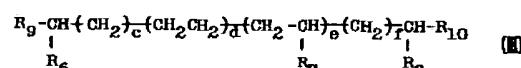
(C) 架橋剤

を主成分とする共重合体にケン化による親水化処理を施すことによりえられる高含水性眼用レンズ材料。

## 2 前記架橋剤が一般式(I)：

(式中、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は同一または異種で

-CH=CH<sub>2</sub>または-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を示し、aおよびbはそれぞれ0~5の整数であってaが0のときbは0である)または一般式(II)：



(式中、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は前記と同じ、R<sub>8</sub>は-CH=CH<sub>2</sub>または-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>基、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は同一または異種で水素原子、-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>OH(gは1~5の整数を示す)、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-<sub>h</sub>R<sub>11</sub>(R<sub>11</sub>は水素原子または-CH<sub>3</sub>、hは0~12の整数を示す)または-COOOR<sub>11</sub>(R<sub>11</sub>は前記と同じ)、cは0~3の整数、dは0~500の整数、eは1~10000の整数、fは0~3の整数を示す)で表わされる化合物である請求項1記載の高含水性眼用レンズ材料。

## 3 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は眼用レンズ材料に関する。さらに詳しくは、本発明はコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの素材として好適に使用し得る含水性眼用レンズ材料に関する。

## 【従来の技術】

高分子材料の医用材料分野への利用が進むにつれて、物質透過性材料への関心が高まっており、とくにコンタクトレンズ用材料および人工角膜用材料などの医療用途における光学材料においては、気体透過性材料が注目されている。

コンタクトレンズ用材料として要求される条件の中では、気体透過性、とくに酸素透過性にすぐれることがもっとも重要な条件の一つである。なぜなら、角膜組織の新陳代謝機能を阻害しないだけの充分な量の酸素を、コンタクトレンズの材質を通して、角膜に供給する必要があるからである。

そこで、気体透過性を高めるために、従来よりもつづきの方法が提案されている。

## (1) 気体透過性にすぐれた素材として知られている

(2)

るもの、たとえばシリコーンラバー系素材などを材料に適用する方法。

(2) 気体透過性モノマーとして知られているシリコン含有モノマー、たとえばシロキサンアルキル(メタ)アクリレート系モノマーなどを主成分とする共重体を材料として使用する方法。

(3) 材質自体の含水率を高めることによって、材料内に含浸された水の挙動を利用して、気体透過性を高めようとする方法。

前記(1)の方法では、シリコーンラバー系素材特有の親水性に問題があり、たとえばコンタクトレンズ用材料として用いたばあいには、角膜表面や涙液とのなじみがわるく、また親油性の汚れが表面に固着しやすいために眼組織に損傷を与えること、材質の白濁化現象を生起しやすいといった問題がある。

前記(2)の方法では、すぐれた気体透過性を有する材料がえられている。しかしながら、えられる材料のほとんどが硬質材料であり、たとえ

— 3 —

ばコンタクトレンズとして用いたばあいには、装用感がわるいという問題が生じたり、眼組織を損傷しやすいといった問題がある。

また前記(3)の方法は、水分を吸収して軟化するために装用感が良好であり、また含水率を高めることによって気体透過性が高められた材料をうることができること。

このような高含水性材料の多くは、材料中に吸収された水分を介することにより、すぐれた酸素などの気体透過性を呈するものである。かかる高含水性材料は、たとえばコンタクトレンズとして用いられたばあいには、生理上角膜に必要とされる酸素が外気から角膜へ、該材料内に含浸された水分を介して充分に供給されうるので、生理学的な面で眼に対する安全性の高いものとされている。

こうした材料は、前記したようにすぐれた特性を有するものであるが、通常、含水率が高いために含水時の機械的強度が著しく低下し、さらに成形品としたばあいには破損しやすいとい

— 4 —

う耐久性上の問題がある。

医用材料において、高含水性であると同時に前記機械的強度などの耐久性の問題を解決するために、ビニルビロリドンなどの親水性モノマーと重合性基を有する重合体とを主成分として共重合させることにより、強度的に補強された材料をえようとする試みがなされている。

しかしながら、ビニルビロリドンを主成分とする材料は、含水率が80%前後と高い反面、含水率が約80%近くにもなると機械的強度などが小さくなり、また充分な耐久性を有さなくなるので眼用レンズとして用いるのには問題がある。

ところで、ポリビニルアルコールなどを主体とする材料が、特公昭57-49222号公報および特公昭60-15647号公報に開示されている。

特公昭57-49222号公報には、ビニルエステルと末端に重合可能な二重結合を有する分子量が1,000~10,000である高分子量疎水性単量体とを共重合し、さらにケン化してえられる変性ポリビニルアルコールよりなる医療用成形物が開

— 5 —

—614—

— 6 —

示されている。

また特公昭 60-15647号公報には、疎水性および重合性を有する大分子量のモノマー（線状ポリマー）と少なくとも1個の親水性および共重合性を呈するコモノマーとを共重合させることによりえられる、化学結合され、相分離され、自然硬化された親水性熱可塑性グラフトコポリマーの製造法が開示されている。

しかしながら、前記2件の公報に開示された材料には、いずれもポリマー鎖の片方の末端にのみ重合可能な二重結合を有する高分子量疎水性単量体または線状ポリマー（以下、これらをマクロモノマーという）が使用されているので、これらとビニルエステルまたは親水性共重合性コモノマーとを重合したときには、共重合体鎖同士のからみあいなどによる物理的な架橋が形成されるため、ある程度機械的強度が向上する反面、マクロモノマーの重合性基濃度が低いため、共重合体中に未重合マクロモノマーが存在し、精製によりこれを取り除いておかないと含

(3)

水したときに材料中にマクロな相分離を生起しやすく、そのために透明なものがえられにくくなるおそれがあり、さらにこれらの重合では、化学的架橋を形成することがほとんどないことから、形状安定性、種々の溶媒に対する不溶性（耐溶媒性）、加熱殺菌における耐煮沸性などの耐久性の面で問題を残す原因となっている。

このようなことから、前記マクロモノマーを使用した材料は、医療用途の眼用レンズ材料としては好適とはいえない。なお、特公昭 57-49222号公報には、眼用レンズ材料を意図する具体的な用途に関する開示は何らなされていない。

さらに前記2件の公報に開示されたマクロモノマーは、リビングアニオン重合により合成されるため、かかる重合反応操作が複雑であり、しかもマクロモノマーの生産性の効率が非常にわるく、工業的には材料を安価に大量生産することがきわめて困難であった。

こうした背景より、含水率が70%前後もしく

- 7 -

はそれ以上であり、しかも透明性をはじめ、機械的強度、形状安定性、耐溶媒性、耐煮沸性、耐久性、生産性などにすぐれた高含水性眼用レンズ材料が望まれている。

そこで前記した諸性質にすぐれた材料として、（メタ）アクリレート系ポリマーと脂肪酸ビニルエステルとを主成分とする共重合体をケン化することにより親水化処理が施された高含水性光学材料が提案されている（特開昭 62-21101号公報参照）。

しかしながら、かかる光学材料には、（メタ）アクリレート系ポリマーにより化学的に結合していない直鎖のポリビニルアルコールがまだいくらか存在しており、該直鎖のポリビニルアルコールが若干溶出するという問題が残されている。また、該直鎖のポリビニルアルコールは高分子量であるので、材料から溶出するのには時間がかかり、厚生省が定める医療用具に関する溶出物試験（過マンガン酸カリウム消費量の差）に合格させるためには、少なくとも36時間連続

- 8 -

煮沸という長い後処理が必要であった。

なお、ここで参考までに厚生省では、コンタクトレンズなどの医療用具の素材中に含まれている低分子量の重合体、単量体またはその他の有機物の溶出量は一括して過マンガン酸カリウムの消費量の差として規定されている。

（発明が解決しようとする課題）

そこで本発明者らは、従来の高含水性眼用レンズ材料と比較してさらに高含水性、気体透過性および透明性にすぐれ、また要求される機械的強度、形状安定性、耐溶媒性などの耐久性を具備し、医療用途、とりわけ眼用レンズとして好適に使用することができ、しかも材料からの溶出物がきわめて少なく、比較的短時間の後処理（煮沸による抽出処理）で医療用具に関する厚生省の溶出物試験に合格する規格を有する高含水性眼用レンズ材料をうるべく総意研究を重ねた結果、かかる諸物性をすべて具備した眼用レンズ材料をはじめて見出し、本発明を完成するにいたった。

- 9 -

## 〔課題を解決するため手段〕

すなわち、本発明は

(A) アルキル(メタ)アクリレート系モノマーと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合することによりえられる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー、  
 (B) 脂肪酸ビニルエステルおよび  
 (C) 架橋剤

を主成分とする共重合体にケン化による親水化処理を施すことによりえられる高含水性眼用レンズ材料に関する。.

## 〔作用および実施例〕

本発明の高含水性眼用レンズ材料は、

(A) アルキル(メタ)アクリレート系モノマーと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合することによりえられる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー(以下、ポリマー(A)という)、

— 1 1 —

合する。また、とりわけ重合性基を2個以上有するポリマー(A)を用いたばあいには、モノマー(B)などの重合性基を有するモノマーとの共重合により化学的な架橋が形成され、重合性基の数が増せばそれだけ化学的な架橋点が増すので、含水時にはマクロな相分離が生起せず、透明性および機械的強度、耐溶媒性、形状安定性や耐沸性などの耐久性が良好な光学材料とすることができる。

ポリマー(A)は、アルキル(メタ)アクリレート系モノマー(以下、(a)成分といふ)と、分子内に少なくとも2個の重合基を有するモノマー(以下、(b)成分といふ)とを主成分とし、これらを共重合させることにより効率よくえられる。

前記(a)成分は、分子中のアルキル基が直鎖状、分岐鎖状または環状であるアルキル基あるいはこれらのアルキル基の水素原子がフッ素などのハロゲン原子で置換されたアルキル基であるアルキル(メタ)アクリレート系モノマーである。

- (4) (B) 脂肪酸ビニルエステル(以下、モノマー(B)という)および  
 (C) 架橋剤(以下、架橋剤(C)という)  
 を主成分とする共重合体にケン化による親水性処理を施すことによりえられる。

本発明においては、前記ポリマー(A)およびモノマー(B)を共重合するときに架橋剤(C)が配合されているため、溶出する可能性のある化学的に結合していない直鎖のポリビニルアルコールが材料中で化学的に結合されているのである。その結果、ポリビニルアルコールの溶出はほとんどなくなり、したがって後処理に要する時間がきわめて短くてよいのである。さらに、ポリビニルアルコールが材料中で化学的に結合されているため、材料の機械的強度をはじめ、形状安定性、耐煮沸性、耐溶媒性などの耐久性も向上するのである。

前記ポリマー(A)は、分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有するので、モノマー(B)などの重合性基を有するモノマーと良好に共重

— 1 2 —

かかる(b)成分の具体例としては、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレートなどがあげられ、これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

前記(b)成分のなかでは、たとえば炭素数1～6の低級アルキル(メタ)アクリレートを用いるのが好ましい。かかる低級アルキル(メタ)アクリレートを用いたばあいには、えられたポリマー(A)とモノマー(B)とを立体障害を招来せずに共重合を良好に行なうことができる。

前記(b)成分の具体例としては、たとえばアリ

ル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーがあげられ、これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

前記(c)成分は、ポリマー(A)の重合性基とモノマー(B)などの共重合モノマーの重合性基との共重合性を考慮に入れて選択して使用されるのが好ましい。たとえば、ビニル基と（メタ）アクリロイル基またはアリル基と（メタ）アクリロイル基とでは共重合性が異なるため、これらの共重合性の異なる重合性基を共重合させたばあいには、共重合が不完全なものとなり、マクロな相分離をおこし、えられる材料は不透明なものとなる。さらにこのばあい、材料は補強されず、機械的強度、形状安定性、耐溶媒性や

耐煮沸性などの耐久性が良好な材料をうることができなくなる。

こうした観点から、ポリマー(A)とビニル系の重合性基を有するモノマー(B)などとの共重合を良好なものとするためには、使用する単成分としてはアリル基またはビニル基などのビニル系の重合性基を有するもの、たとえばアリル（メタ）アクリレートやビニル（メタ）アクリレートなどを使用する必要がある。また前記モノマー(B)などのビニル系の重合性基を有するモノマー以外のモノマーおよび（メタ）アクリロイル基を有するモノマーを併用するばあいには、(b)成分としてビニル系重合性基含有（メタ）アクリレート系モノマーと（メタ）アクリロイル基を少なくとも2個含有する（メタ）アクリレート系モノマーとを併用するのが好ましい。

さらにポリマー(A)とモノマー(B)などを共重合させる際には、ポリマー(A)に使用する成分を親水性基含有（メタ）アクリル系モノマー（以下、(c)成分という）と併用してもよい。

前記(c)成分を使用することにより、ポリマー(A)とその他の親水性モノマーとの相溶性が向上するので、均一な高含水性眼用レンズ材料がえられ、マクロな相分離を招来することなく、透明な材料がさらにえられやすくなる。

前記(c)成分は、たとえばアルコキシボリアルキレングリコール残基、アミド基、N-置換アミド基、アミノ基、N-置換アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ポリアルキレングリコール残基のごとき親水性基を有する親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーである。かかる(c)成分の具体例としては、たとえばメトキシジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのアルコキシボリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミ

ドなどのN-モノ置換（メタ）アクリルアミド；N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-エチルアミノエチル（メタ）アクリルアミドなどのN,N-ジ置換（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどの（メタ）アクリロイルオキシアルキルアミン；N-メチル（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどのN-モノ置換（メタ）アクリロイルオキシアルキルアミン；N,N-ジメチル（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどのN,N-ジ置換（メタ）アクリロイルオキシアルキルアミン；（メタ）アクリル酸；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）ア

クリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレートなどがあげられる。これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

前記ポリマー（A）の組成、すなわち重合性基の量や親水性基の量は、合成する際の各モノマー成分の使用量を調整することにより制御される。本発明においては、(b)成分、(c)成分および所望により(d)成分を添加することによりえられるポリマー（A）の全合成成分 100モル部に対して(b)成分は約 0.05～5モル部、(c)成分は約 0～30モル部の範囲で含有されているのがすぐれた補強効果などを有し、同時にすぐれた透明性を有する材料をうるうえで好ましい。

ただし、(d)成分として、たとえばヒドロキシエチル（メタ）アクリレートやヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのような水酸基含有（メタ）アクリレートを使用するばあいには、重合反応の際にエステル交換反応がおこり、ポリマー（A）中の（メタ）アクリロイル基の実際の量が増加してしまうため、これらを多量に使

— 19 —

比較的低温度（50～80℃）で数分～数時間共重合反応させるのが好ましい。

重合に際しては通常の重合開始剤、たとえばアソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル、t-ブチルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、過酸化ベンゾイルなどを使用することができ、かかる重合開始剤の使用量はポリマー（A）を合成する際の全モノマー成分 100モル部に対して約 0.001～5モル部、好ましくは約 0.05～3モル部、とくに好ましくは約 0.1～2モル部である。

合成してえられるポリマー（A）の数平均分子量は、約 5000～200000 の範囲にある。ポリマー（A）の分子量は目的とする高含水性眼用レンズ材料の機械的強度などに影響をおよぼし、分子量が大きいものはポリマー（A）は補強効果を発揮し、機械的強度の良好となる。しかしながら、分子量があまりにも大きいばあいには、たとえばポリマー（A）とモノマー（B）などの親水

(6) 用することは好ましくなく、通常、使用量は15モル部以下となるように調整するのが好ましい。

前記したように(d)成分および(c)成分、所望により(d)成分を添加して共重合せしめることによってポリマー（A）が効率よくえられるが、重合性基を導入するために使用する(c)成分の重合性基がすべて共重合にかからないように（架橋反応に供されないように）するために、重合条件を制御する必要がある。

それゆえ、ポリマー（A）をうる重合法としては、溶液重合法が好ましい。該溶液重合法に用いられる溶媒としては、各共重合成分を良好に溶解し、かつ重合を阻害しないものであればいかなるものであってもよく、たとえばベンゼンやアセトンなどがあげられる。これらの溶媒は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。使用する溶媒の量は、反応条件により異なり、必要に応じて適当量を使用すればよい。また、反応温度および反応時間には相関関係があり、一概に反応条件を決定することはできないが、

— 20 —

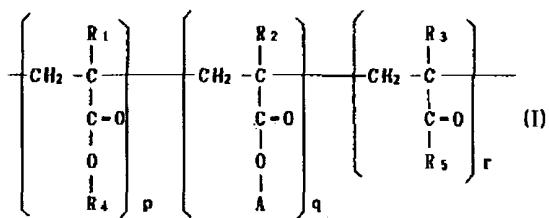
性モノマーとを共重合する際に、ポリマー（A）がほかのモノマーに対して均一に混合しにくくなり、均一な材料をうることが困難となる。このため、好ましい数平均分子量の範囲は約 10000～100000 である。

ポリマー（A）1 分子中における重合性基の数は、ポリマー（A）の補強効果などを発揮させるためには少なくとも平均 1 個必要であり、たとえば該ポリマー（A）の数平均分子量が 10000～100000 の範囲内にあるばあいには、該重合性基の数はポリマー（A）1 分子あたり平均 5 個程度までが好ましい。重合性基の数がこれよりも多くなると、モノマー（B）などのモノマーとの共重合の際に、えられる材料の化学的な架橋密度が必要以上に高くなり、含水率が低下し、好ましい高含水率を有する材料がえられにくくなったり、材質が脆くなってしまう。

ただし主成分であるポリマー（A）とモノマー（B）との共重合を良好なものとするために、ポリマー（A）中のフリーな重合性基の数として、

(ビニル系の重合基の数 / (メタ) アクリロイル系の重合基の数) ≥ 1 の条件を満たす数にするのが望ましい。

本発明に使用するポリマー(A)としては、たとえば一般式(I)：



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は同一または異種で水素原子またはメチル基、R<sub>4</sub> はアルキル基、A はたとえばアリル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの重合性基、R<sub>5</sub> は親水性基、p、q、r は重合性基および親水性基の含有率を表わす数であり、0.002 ≤ q/(p+q+r) ≤ 0.05 および 0 ≤ r/(p+q+r) ≤ 0.3 を満足する整数を示す) で表わされる化合物があげられる。

- 23 -

シ基および重合性基を有する化合物と反応させて重合性基を導入する方法。

前記①～③の方法はいずれも 2段階反応である。本発明に使用するポリマー(A)を工業的な生産性の面で効率よくうるという観点から、1段階反応でえられる合成方法、つまり前記(i)成分、(ii)成分、所望により(iii)成分を添加した混合物の共重合による方法がもっとも好ましい。

かくして合成されるポリマー(A)は溶液に溶解した状態で無色透明であり、乾燥状態では白色粉末状である。

本発明の高含水性眼用レンズ材料をうるためにには、上記で述べたようにして合成したポリマー(A)と、脂肪酸ビニルエステルであるモノマー(B)および架橋剤(C)などを共重合して共重合体とする。

モノマー(B)とは、脂肪酸のビニルエステルであり、脂肪酸中の水素原子がフッ素原子または塩素などのハロゲン原子で置換されたものでもよい。かかるモノマー(B)の具体例としては、

(7) 本発明に使用するポリマー(A)をうるために、前記方法では(i)成分、(ii)成分および所望により(iii)成分を使用したが、(ii)成分を使用しなくても以下の方法でポリマー(A)に重合性基を導入することができる。

①たとえばグリジル(メタ)アクリレートのようなエボキシ基含有(メタ)アクリレートと前記(ii)成分、所望により前記(iii)成分などを共重合し、つぎに重合性基を有しエボキシ基と反応する化合物、たとえば(メタ)アクリル酸、ヒドロキシスチレンなどを反応させて重合性基を導入する方法。

②前記(ii)成分などの成分に加えて、前記(iii)成分として記載した水酸基含有アルキル(メタ)アクリレートを使用して共重合させ、そのうち所望量の(メタ)アクリル酸クロライドと反応させて重合性基を導入する方法。

③(メタ)アクリル酸を前記(ii)成分、ばあいによっては前記(iii)成分と共に重合させたのち、グリジル(メタ)アクリレートのようなエボキ

- 24 -

たとえばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、醋酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、トリクロル酢酸ビニルなどがあげられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いられる。ケン化による親水化処理のしやすさを考慮に入れると、低級の脂肪酸ビニルエステルが好ましいが、とくに入手しやすくて代表的な酢酸ビニルやトリフルオロ酢酸ビニルを使用するのが好ましい。

本発明に使用するポリマー(A)およびモノマー(B)の使用比率について、ポリマー(A)とモノマー(B)の使用量の和を 100 重量部としたばあい、ポリマー(A)は 2～30 重量部、好ましくは 3～20 重量部であり、モノマー(B)は 98～70 重量部、好ましくは 97～80 重量部である。前記ポリマー(A)の使用比率が、2 重量部より少ないと、本発明の高含水性眼用レンズ材料におけるポリマー(A)の補強効果などが發揮されず、また 30 重量部よりも多いと、高含水率が維持で

- 25 -

きなくなってしまう。

本発明の共重合体をうるうえで、必要に応じて前記モノマー(B)の一部をその他の通常の親水性モノマー(以下、モノマー(D)という)にかえて使用してもよい。

モノマー(D)の具体例としては、N-ビニルビロリドン、 $\alpha$ -メチレン-N-メチルビロリドンなどの重合性基含有ラクタム類；メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド；N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドなどN-モノ置換(メタ)アクリルアミド；N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドな

(8) どのN,N-ジ置換(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロイルオキシエチルアミンなどの(メタ)アクリロイルオキシアルキルアミン；N-メチル(メタ)アクリロイルオキシエチルアミンなどのN-モノ置換(メタ)アクリロイルオキシアルキルアミン；N,N-ジメチル(メタ)アクリロイルオキシエチルアミンなどのN,N-ジ置換アルキルアミン；(メタ)アクリル酸；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらのモノマーは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

モノマー(D)のモノマー(B)に対する使用量

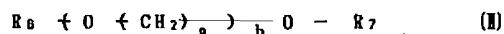
— 27 —

は、えられる材料の高含水性を維持するために、前記モノマー(B)とモノマー(D)との使用量の和を100重量部としたばあい、約20重量部以下にするのが好ましい。モノマー(D)を併用するばあいでも全共重合用モノマー100重量部に対する前記ポリマー(A)の使用比率を、前記理由により2~30重量部、好ましくは3~20重量部に調整する必要がある。

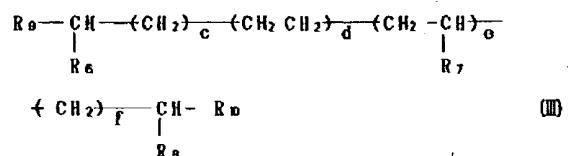
本発明に用いられる架橋剤(C)としては、①たとえばビニル基やアリル基などのような脂肪酸ビニルエステルをはじめとする他の共重合性成分と共重合性がよい重合性基を有し、②ケン化による親水性化処理によって容易に加水分解されない構造を有し、③脂肪酸ビニルエステルをはじめとする他の共重合性成分に対して易溶性を呈し、均一に配合しうる架橋剤を好ましく採用することができる。該架橋剤(C)が仮に共重合性のわるい重合性基のみを有していたり、ケン化により加水分解するような構造を有する架橋剤であるばあいには、溶出物をきわめて少

— 28 —

なくするとか機械的強度などの物性の向上がはかられなくなる。また、架橋剤(C)が共重合性成分に均一に溶解しなければ、均一な材料がえられないばかりか、透明な材料がえられなくなる。かかる性質を有する架橋剤(C)としては、たとえば一般式(I)：



(式中、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は同一または異種で-CH=CH<sub>2</sub>または-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を示し、aおよびbはそれぞれ0~5の整数であってaが0のときはbは0である)または一般式(II)：



(式中、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は前記と同じ、R<sub>8</sub>は-CH=CH<sub>2</sub>または-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は同一または異種で水素原子、-CH<sub>3</sub>、

— 29 —

— 30 —

$\text{---CH}_2\text{---}_g\text{OH}$  (g は 1 ~ 5 の整数を示す)、  
 $\text{---CH}_2\text{---}_h\text{OR}_n$  (R<sub>n</sub> は水素原子または  
 $\text{---CH}_3$ 、h は 0 ~ 12 の整数を示す) または  
 $\text{---COOR}_n$  (R<sub>n</sub> は前記と同じ)、c は 0 ~ 3 の整  
 数、d は 0 ~ 500 の整数、e は 0 ~ 10000 の整  
 数、f は 0 ~ 3 の整数を示す) で表わされる化  
 合物があげられる。

一般式(iii)で表わされる架橋剤(C)の具体例と  
 しては、たとえばエチレングリコールジアリル  
 エーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、  
 エチレングリコールアリルビニルエーテル、ジエ  
 チレングリコールジアリルエーテル、ジエ  
 チレングリコールジビニルエーテル、ジエチレ  
 ングリコールアリルビニルエーテル、トリエチ  
 レングリコールジアリルエーテル、トリエチレン  
 グリコールアリルビニルエーテル、テトラエチ  
 レングリコールジアリルエーテル、テトラエチ  
 レングリコールジビニルエーテル、テトラエチ  
 レングリコールアリルビニルエーテル、ベンタ

(9) エチレングリコールジアリルエーテル、ベンタ  
 エチレングリコールジビニルエーテル、ベンタ  
 エチレングリコールアリルビニルエーテル、ジ  
 アリルエーテル、ジビニルエーテル、アリルビ  
 ニルエーテル、プロピレングリコールジアリル  
 エーテル、プロピレングリコールジビニルエー  
 テル、プロピレングリコールアリルビニルエー  
 テル、ジプロピレングリコールジアリルエーテ  
 ル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、  
 ジプロピレングリコールアリルビニルエーテル、  
 トリプロピレングリコールジアリルエーテル、  
 トリプロピレングリコールジビニルエーテル、  
 トリプロピレングリコールアリルビニルエーテ  
 ル、テトラプロピレングリコールジアリルエー  
 テル、テトラプロピレングリコールジビニルエ  
 テル、テトラプロピレングリコールアリルビ  
 ニルエーテル、ブチレングリコールジアリルエ  
 テル、ブチレングリコールジビニルエーテル、  
 ブチレングリコールアリルビニルエーテル、ジ  
 ブチレングリコールジアリルエーテル、ジブチ

- 31 -

レングリコールジビニルエーテル、ジブチレン  
 グリコールアリルビニルエーテル、トリブチレン  
 グリコールジアリルエーテル、トリブチレン  
 グリコールジビニルエーテル、トリブチレン  
 グリコールアリルビニルエーテル、テトラブチレン  
 グリコールジアリルエーテル、テトラブチレン  
 グリコールジビニルエーテル、テトラブチレン  
 グリコールアリルビニルエーテルなどがあげ  
 られる。また一般式(iv)で表される架橋剤(C)の  
 具体例としては、たとえば、NISSO-PB Bシリ  
 ズ、NISSO-PB Cシリーズ（以上、いずれも日本  
 曹達製）などがあげられる。

前記架橋剤(C)の使用量は、ポリマー(A)と  
 モノマー(B)の合計量を100重量部としたば  
 い、それに対して約0.02~3.0重量部、好み  
 くは0.05~1.0重量部である。該架橋剤(C)の  
 使用量は0.02重量部よりも少なければいい、溶出  
 物が多くなる傾向にあり、また3.0重量部をこ  
 えるばいい、含水率が低下したり、重合が進行  
 しにくくなる傾向にある。

- 32 -

共重合成分（眼用レンズ成分）およびその使  
 用量は、たとえばコンタクトレンズや眼内レン  
 ズなどの目的とする眼用レンズの用途に応じて  
 適宜調整して共重合に供せられる。

本発明の眼用レンズ材料をうる方法としては、  
 たとえばポリマー(A)、モノマー(B)、架橋剤  
 (C)および／または所望により添加されるその  
 他のモノマー（モノマー(D)など）を配合し、  
 これにラジカル重合開始剤や光重合開始剤などの  
 重合開始剤を添加し、重合する方法などがあ  
 げられる。

かかる方法の具体例としては、たとえばラジ  
 カル重合開始剤を共重合成分に配合したのち、  
 まずたとえば約40~50℃にて数~数十時間加熱  
 して重合させ、ついで120℃まで十数時間で順  
 次昇温して重合を完結させるか（加熱重合）、  
 光重合開始剤を配合したのち、光重合開始剤の  
 活性化の吸収帯に応じた波長の光線（たとえば、  
 紫外線）を照射して重合を行なうか（光重合）、  
 または加熱重合と光重合を組合わせて重合を行

- 33 -

なう方法があげられる。

(10)

加熱重合させるばあいには、恒温槽または恒温室内で加熱してもよく、またマイクロ波のような電磁波を照射してもよく、その加熱は段階的に行なってもよい。また、光重合させるばあいには、増感剤をさらに添加してもよい。

本発明の眼用レンズ材料の製造に際しては、生産性よく、高効率でうるために、通常の塊状重合による方法を採用するのが好ましいが、必要に応じて溶液重合による方法を採用してもよい。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、たとえばアソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、tert-ブチルハイドロバーオキサイド、クメンバーオキサイド、過酸化ベンゾイルなどがあげられる。

光重合開始剤の具体例としては、たとえばベンゾイン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メ

チルベンゾイルフォメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、*p*-イソプロピル-*a*-ヒドロキシイソブチルフェノン、*p*-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、*a*,*a*-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、N,N-テトラエチル-4,4-ジアミノベンゾフェノンなどのフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスパロン；2-エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジルなどがあげられる。

— 3 6 —

ラジカル重合開始剤または光重合開始剤は、これらのなかから1種または2種以上を選択して使用すればよい。重合開始剤の使用量は、全共重合成分100重量部に対して約0.001～5重量部、好ましくは約0.01～2重量部、とくに好ましくは約0.02～1重量部の範囲内であるのが適当である。

コンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズとして成形するばあいには、当業者が通常行なっている成形方法が採用される。かかる成形方法としては、たとえば切削・研磨による加工法（機械的加工法）、錫型を利用した成形法（モールド法）やモールド法と機械的加工法とを組合せた方法などがある。

機械的加工法は、共重合成分の重合を適当な型または容器の中で行ない、棒状、ブロック状、板状の共重合体をえたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工を施し、所望の眼用レンズ形状に加工する方法である。

モールド法は、所望の眼用レンズ形状に対応

した成形型（錫型）を用意し、この型の中で共重合成分の重合を行なって、成形物（眼用レンズ）をうる方法であり、えられた成形物には必要に応じて機械的に仕上げ加工が施される。

モールド法と機械的加工法を組合せた方法は、まず所望の眼用レンズ形状の少なくとも1つの面に対応した成形型（錫型）を用意し、この型の中で共重合成分の重合を行なって、ついで眼用レンズの他の面をうるよう機械的加工を施して成形物（眼用レンズ）をうる方法である。

機械的加工法を採用するばあいには、後述する親水化処理を施す前に眼用レンズ形状に成形する。親水化処理を施してしまったあとでは、機械的加工が施せなくなるからである。

モールド法またはモールド法と機械的加工法を組合せた方法は、機械的加工法のみのばあいと比べて、原料となる成分が少量ですみ、製造工程が少なくてよく、さらに重合に要する時間が短くてよいという利点がある。

つぎに共重合反応によりえられた共重合体は、ケン化による親水化処理を施すことにより、高含水性眼用レンズ材料とすることができる。

ここでいうケン化とは、従来から知られているポリビニルエステルのケン化方法に準じて、共重合体中の脂肪酸ビニルエステルに由来する単位をアルカリ性化合物または酸性化合物により処理してアルコールとすることである。ただし、後者の酸性化合物によるケン化は、ケン化速度がおそく、かつ均一なものがえられにくく、副反応のおこる欠点もあるので、アルカリ性化合物によるケン化が望ましい。

ケン化に用いるアルカリ性化合物としては、たとえばアンモニア、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物などがあげられる。かかるアルカリ性化合物の具体例としては、たとえば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどがあげられる。これらのアルカリ性化合物はおもに固体であるため、アルコール類またはエーテル類

(11) などに溶解し、アルカリ溶液としてケン化反応に用いるのがよい。

アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどがあげられ、エーテル類としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどがあげられる。

前記共重合体は、前記アルカリ溶液に浸漬することによりケン化される。

ケン化の反応温度は一般に 0~100℃、好ましくは 10~60℃ の温度範囲に設定され、所望により前記温度範囲以外の温度で行なってもよい。ケン化の反応時間は、アルカリ性化合物の種類、アルカリ性化合物の濃度、ケン化の反応温度などにより異なるので一概には決定することができない。実用的には、室温で数時間でケン化反応が完了するように、アルカリ性化合物の種類とその濃度を選択するのが好ましい。また、不均一系でケン化反応を行なうことも可能である。

ケン化しやすい脂肪酸ビニルエステル、たと

— 39 —

えばギ酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニルなどを使用した共重合体のはあいには、比較的温和な条件下でケン化することができ、これらの脂肪酸ビニルエステルに由来する単位を選択的にケン化し、共重合体中のその他のエステル結合を分解することなくケン化することが可能となる。

すなわち、たとえば酢酸ビニルをケン化するときには、通常、水酸化ナトリウムのメタノール溶液という比較的強アルカリ溶液によりケン化するばあいが多いが、トリフルオロ酢酸ビニルをケン化するときには、水酸化アンモニウムのメタノール溶液という比較的弱アルカリ溶液でケン化することができる。

こうしてケン化された共重合体は、生理食塩水 (0.9% 塩化ナトリウム水溶液) 中で数時間煮沸処理することにより、生体に対して安全で膨潤した高含水性眼用レンズ材料とすることができます。

— 40 —

つぎに本発明の高含水性眼用レンズ材料を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

参考例 1 「分子内に少なくとも平均 1 個の重合性基を有する (メタ) アクリレート系ポリマー [ポリマー (A)] の合成」

1 容の 3 口丸底フラスコに、メチルメタクリレート 95g、アリルメタクリレート 1.80g、重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリル 0.64g および溶媒としてベンゼン 720ml を加えて、攪拌しながら還流温度にて 2 時間重合させた。ついでえられた重合液を n-ヘキサン中に投入して共重合体を沈殿物としてえたのち、減圧乾燥し、さらに該共重合体をベンゼンに溶解して多量の n-ヘキサン中に投入し、再沈殿精製した。減圧乾燥して、ポリマー (A) をえた。

えられたポリマー (A) の数平均分子量、分子量分散および 1 分子あたりの平均重合性基数を下記の方法により測定した。その結果を収率と

— 41 —

— 42 —

ともに第1表に示す。

(12)

## 【数平均分子量】

ゲルバーミエイションクロマトグラフィーにより測定した。

## 【分子量分散】

上記数平均分子量 ( $M_n$ ) と同様にして重量平均分子量 ( $M_w$ ) を測定し、次式により算出した。

$$\text{分子量分散} = M_w / M_n$$

## 【1分子あたりの平均重合性基數】

ゲルバーミエイションクロマトグラフィーおよびフーリエ変換プロトン核磁気共鳴スペクトルにより測定した。

## 参考例 2～5

参考例 1 と同様にして、第1表に示す成分および使用量で配合し、種々のポリマー(A)を合成した。

えられた各々のポリマー(A)の数平均分子量、分子量分散および1分子あたりの平均重合性基數を参考例1と同様にして測定した。その結果を収率とともに第1表に示す。

— 43 —

## 実施例 1

第2表に示す組成となるように、100 ml容の三角フラスコに参考例2でえられたポリマー(A) 6.0 g (10重量部)を入れ、これに架橋剤 0.14 g (0.2重量部) および脂肪酸ビニルエステル 54 g (90重量部)を加えて完全に溶解させた。これに重合開始剤 0.042 g (0.07重量部)を加えて溶解し、内径14 mmのガラス試験管に移した。つぎにポリエチレン栓をして35℃の恒温水槽中で36時間重合した。その後、50℃に温度を上昇させて8時間重合し、循環乾燥機内に移した。ここで、50℃で5時間、60℃から110℃まで徐々に昇温させながら9時間加熱して重合を完了した。室温に冷却したのち、さらに100℃で2時間加熱して歪みとりを行なった。

こうしてえられた棒材に切削を施して厚さ0.14 mm、直徑11.8 mmのフィルム10枚および厚さ0.5 mm、直徑11.8 mmのプレート5枚を作製した。つぎに直徑約10 cmのシャーレに0.25N水酸化ナトリウムのメタノール溶液を約50 ml入れ、こ

参考例	配合成分(重量部)			収率 (%)	分子量 ( $\bar{M}_n$ )	性 物				
	(a)成分 (b)成分	(c)成分 (d)成分	重合 開始剤			平均重合性基數				
						アクリロイル基	メタクリロイル基	アクリロイル基		
1	MMA	AMA	AIBN	64	$1.9 \times 10^4$	1.9	1.6	—		
2	NPA	AMA	AIBN	86	$2.0 \times 10^4$	1.9	2.1	—		
3	NPA	AMA	AIBN	64	$2.0 \times 10^4$	1.9	2.5	—		
4	NPA	AMA	AIBN	40	$3.1 \times 10^4$	2.1	1.2	1.1		
5	NPA	AMA	HEMA	35	$2.8 \times 10^4$	2.8	1.4	—		

— 44 —

(注) MMA: メチルメタクリレート、AMA: アリルメタクリレート、AIBN: アソビスイソブチロニトリル、EDMA: エチレングリコールジメタクリレート、HMA: ヒドロキシエチルメタクリレート  
\*1: ポリマー(A) 1分子あたりの平均重合性基數 ([アクリロイル基數] + [メタクリロイル基數]) / 2

れにフィルムおよびプレートを入れて2時間放置してケン化を終了した。水洗後、水500 mlを100 ml容の三角フラスコに入れて24時間煮沸した。冷却後、水500 mlを生理食塩水500 mlにかえて2時間煮沸し、水を生理食塩水に置換した。

ケン化および溶出処理の済んだ試験片について、各種物性を以下に示す方法にしたがって測定した。これらの結果を第2表にあわせて示す。

## 【含水時の外観】

平衡含水状態での試験片の外観を肉眼で観察した。

## 【含水率】

試験片(切削時の厚さ: 0.5 mm)について、次式に従って含水率を測定した。

$$\text{含水率}(\%) = \frac{W - W_0}{W} \times 100$$

ただし、Wは平衡含水状態での試験片の重量(g)、W<sub>0</sub>は乾燥状態での試験片の重量(g)を表わす。

## 【耐煮沸性】

— 45 —

— 624 —

— 46 —

生理塩水中で試験片を約2時間煮沸し、溶解するか否かを観察した。

## 【耐溶媒性】

ジメチルスルホキシド溶媒中に試験片を浸漬して80℃まで加熱し、溶解するか否かを観察した。

## 【屈折率】

平衡含水状態の厚さ約0.2mmの試験片（切削時の厚さ：0.14mm）について屈折率（ $n_D^{20}$ ）をエルマ光学機器製のエルマ新型アーベ屈折率計を用いて測定した。

## 【酸素透過係数】

理科精機工業機器製の製科研式フィルム酸素透過率計を用いて、35℃で生理食塩水中にて、平衡含水状態の厚さ約0.2mmの試験片（切削時の厚さ：0.14mm）について測定した。

## 【突抜荷重】

インストロン型の圧縮試験機を用いて、平衡含水状態の厚さ約0.2mmの試験片（切削時の厚さ：0.14mm）の中央部へ直径1/16インチの押

(13) (13) 圧針をあて、試験片の破断時の荷重(g)を測定した。

## 【伸び率】

上記突抜荷重(g)を測定したときの試験片の破断時の伸び率(%)を測定した。

## 【強度指数】

材料の強度としては伸び率(%)と突抜荷重(g)との両方に依存する。そこで、相対的強度の目安として、次式により強度指数として算出した。

$$\text{強度指数} = \frac{\text{突抜荷重}(g) \times \text{伸び率}(\%)}{2 \times \text{試験片の厚さ}(\mu\text{m})}$$

## 【過マンガン酸カリウム消費量の差】

厚生省の定める溶出物試験方法にしたがって行なった。

## 実施例2～21

第2表に示す組成となるように実施例1と同様にして各種成分を配合し、重合し、試験片を切り出し、ケン化および溶出処理してえられた試験片について、実施例1と同様にして各種物

性を測定した。これらの結果を第2表に併せて示す。

## 【以下余白】

表 2

実例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
モーマー(B)	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90	VAC 90
配合成 分 (重量部)	モーマー(A) 架橋剤(C) 重合開始剤	参考例2 NISSO B V-65	参考例5 NISSO G V-65	参考例1 TRIAM V-65	参考例2 TRIAM V-65	参考例4 TRIAM V-65	参考例2 TRIAM V-65	参考例2 TRIAM V-65	参考例3 TRIAM V-65
物 性	含水時の外観 含水率(%)	無色透明 77.1	無色透明 77.4	無色透明 77.4	無色透明 78.7	無色透明 76.4	無色透明 76.6	無色透明 74.4	無色透明 77.9
耐溶媒性	溶解せず 耐煮沸性	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず	溶解せず 溶解せず
屈折率( $n_D^{20}$ )	1.383	1.363	1.364	1.368	1.369	1.370	1.371	1.373	1.366
酸素透過係数 $\left(\frac{\text{ml}(\text{STP}) \cdot \text{cm}^2}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}}\right) \times 10^4$	38.8	38.4	42.8	40.7	42.8	39.1	38.8	37.2	41.8
突法荷重(g)	418	412	429	402	445	475	481	494	394
伸び率(%)	187	181	188	206	211	215	196	178	219
強度指數(g・%/cm)	196	186	201	208	235	256	235	220	217
RuO <sub>4</sub> 消費量の差 <sup>*1</sup> (ml)	1.74	1.79	1.05	1.68	1.97	1.14	1.04	1.41	0.53

(注) VAC:酢酸ビニル

NISSO B:日本曹連製、商品名:NISSO PB-B

(-一般式IV)においてR<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>が水素原子、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>が-CH=CH<sub>2</sub>、Cが1、dが0、eが1000、fが1の化合物)

NISSO G:日本曹連製、商品名:NISSO PB-G

(-一般式IV)においてR<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>が-CH<sub>2</sub>-OH、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>が-CH=CH<sub>2</sub>、Cが1、dが0、eが1000、fが1の化合物)

TRIAM:和光純業工業製、ジエチレンジリコールジアリルエーテル、商品名:TRIAM 501

(-一般式II)においてR<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>が-CH<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>、bが2、aが2の化合物)

V-65:アソビスジメチルバロニトリル

<sup>\*1</sup>:過マンガン酸カリウム消費量の差(ml)

10	11	12	13	14	15 (15)	16	17	18	19	20	21
VAc 93 参考例 3 7 TRIAM 0.2 V-65 0.07	VAc 92 参考例 2 8 TRIAM 0.2 V-65 0.07	VAc 93 参考例 1 7 TRIAM 0.3 V-65 0.07	VAc 93.5 参考例 2 6.5 TRIAM 0.4 V-65 0.07	VAc 93 参考例 5 7 TRIAM 0.2 V-65 0.07	VAc 93.5 参考例 4 7 TRIAM 0.3 V-65 0.07	VAc 93.5 参考例 2 6.5 TRIAM 0.25 V-65 0.07	VAc 93.5 参考例 2 6.5 TRIAM 0.3 V-65 0.07	VAc 92.5 参考例 2 7.5 TRIAM 0.25 V-65 0.07	VAc 93 参考例 2 7 TRIAM 0.4 V-65 0.07	VAc 93.75 参考例 2 6.25 TRIAM 0.4 V-65 0.07	
無色透明 79.9 溶解せず 溶解せず 1.362 49.1 418 260 273 1.56	無色透明 78.5 溶解せず 溶解せず 1.365 45.7 451 253 230 1.27	無色透明 79.2 溶解せず 溶解せず 1.364 46.7 377 242 301 1.47	無色透明 78.9 溶解せず 溶解せず 1.363 44.9 452 284 208 0.92	無色透明 80.3 溶解せず 溶解せず 1.365 45.4 346 240 187 1.46	無色透明 79.5 溶解せず 溶解せず 1.365 46.0 338 221 189 1.17	無色透明 80.8 溶解せず 溶解せず 1.363 47.9 312 242 174 1.55	無色透明 80.4 溶解せず 溶解せず 1.363 47.7 302 230 174 1.29	無色透明 79.9 溶解せず 溶解せず 1.364 47.7 310 218 169 1.14	無色透明 79.8 溶解せず 溶解せず 1.364 48.4 316 218 172 1.24	無色透明 80.0 溶解せず 溶解せず 1.364 46.6 301 219 165 1.25	無色透明 79.5 溶解せず 溶解せず 1.365 44.9 321 216 174 0.85

— 51 —

## 比較例 1 ~ 9

第 3 表に示す組成となるように実施例 1 ~ 21 と同様にして各種成分を配合し、重合し、試験片を切り出し、ケン化および溶出処理してえられた試験片について、実施例 1 ~ 21 と同様にして各種物性を測定した。これらの結果を第 3 表にあわせて示す。

【以下余白】

第(16)3 表

比較例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合成分 重量部	モノマー(B)	VAc 90								
	ポリマー(A)	参考例2 10								
	架橋剤(C)	—	AADA 0.1	ANDA 0.2	AADA 0.3	ANA 0.2	SADA 0.2	CATA 0.2	MADA 0.2	DBAC 0.2
	重合開始剤	V-65 0.07								
物性	含水時の外観	無色透明								
	含水率 (%)	79.1	79.0	78.9	78.7	78.9	79.4	78.8	79.0	79.5
	耐煮沸性	溶解せず								
	耐溶媒性	溶解せず								
	屈折率( $n_{D}^{20}$ )	1.358	1.358	1.359	1.359	1.363	1.362	1.364	1.363	1.359
	酸素透過係数 $(\frac{ml(STP)}{cm^2 \cdot sec \cdot mmHg}) \times 10^4$	43.8	42.5	41.2	43.1	44.5	46.8	43.5	44.9	46.6
	突抜荷重 (g)	300	315	319	328	405	386	439	430	333
	伸び率 (%)	196	202	200	199	222	223	226	225	210
	強度指数(g・%/mm)	148	160	159	164	226	215	247	242	175
	KMnO4 消費量の差 (ml)	3.36	3.31	3.23	3.42	4.54	4.46	4.19	4.10	3.74

(注) AADA : アジビン酸ジアリル  
 ANA : アリルメタクリレート  
 SADA : コハク酸ジアリル  
 CATA : シアヌル酸トリアリル  
 MADA : マレイン酸ジアリル  
 DBAC : ジエチレングリコールビスアリルカーボネット

## - 53 -

以上の結果より本発明の実施例1～21ではいずれも過マンガン酸カリウム消費量の差が2.0ml以下であるのに対して、比較例1～9ではいずれも同消費量の差が3.0ml以上であった。

したがって、本発明の実施例1～21でえられた材料のほうが比較例1～9でえられた材料よりも溶出物量が少ないことがわかる。

また、本発明の実施例1～21でえられた材料は、架橋剤を使用していない比較例1でえられた材料とくらべて突抜荷重、伸び率および強度指數にすぐれていることがわかる。

## 実施例22および23

コンタクトレンズの内面の形状を与える面を有する鏡型にテフロン製の外枠を取り付けた片面モールドを用意した。

第4表に示す組成となるように、参考例2でえられたポリマー(A)7重量部、架橋剤0.5重量部および脂肪酸ビニルエステル93重量部を実施例1と同様にして溶解し、これに光重合開始剤0.1重量部を加えて溶解した配合液を片面モ

ールド内に注入した。

つぎにガラス板で片面モールドをカバーし、片面モールドとガラス板をクリップで固定した。

これを循環乾燥機内に移し、紫外線蛍光灯(10W)により40℃で4時間紫外線を照射して配合液を重合させたのち、ガラス板および外枠を取り去り、コンタクトレンズの外面を形成するよう共重合物に切削加工を施し、コンタクトレンズ形状を有する共重合物を得た。

つぎに実施例1と同様にして該共重合物を0.25Nの水酸化ナトリウムのメタノール溶液に2時間浸漬してケン化処理をし、水洗して煮沸処理を施し、含水性コンタクトレンズを得た。

えられた含水性コンタクトレンズについて実施例1と同様にして各種物性を測定した。その結果を第4表に併せて示す。

[以下余白]

第 4 表

(17)

実施例番号		22	23
配合成分(重)	モノマー(B)	VAc 93 参考例2	VAc 92 参考例2
(C)	架橋剤(C)	7 TRIAM 0.5	8 TRIAM 0.4
部)	重合開始剤	Drc 0.1	Drc 0.1
物性	含水時の外観	無色透明	無色透明
	含水率(%)	79.6	79.3
	耐煮沸性	溶解せず	溶解せず
	耐溶媒性	溶解せず	溶解せず
	屈折率(n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1.365	1.365
	酸素透過係数 (ml(STP) · cm <sup>2</sup> · cm <sup>3</sup> · sec · mmHg × 10 <sup>6</sup> )	47.1	46.5
	突抜荷重(g)	386	320
	伸び率(%)	228	198
	強度指数(g · %/mm)	224	163
	KMnO <sub>4</sub> 消費量の差(ml)	1.10	1.30

(注) Drc : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
(メルク社製、商品名: Darocur 1173)

— 56 —

橋剤により架橋されているので、材料の含水率が高くても形状安定性、耐煮沸性、耐溶媒性などの耐久性にもすぐれ、さらに向上した機械的強度を有するものである。

さらに本発明の高含水性眼用レンズ材料は、マクロな相分離がなく、透明な材料であり、生体適合性にすぐれたものであるので、生体と接触して使用される、たとえばコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズ材料として好適に使用しうるものである。

これらの結果より、モールド法と機械的加工法を組合せた方法によりコンタクトレンズ形状に成形された本発明の高含水性眼用レンズ材料は、その物性について実施例1~21(機械的加工法)と何ら遜色はなかった。

#### [発明の効果]

本発明の高含水性眼用レンズ材料には、該レンズ材料を形成しているポリマーに結合していないポリマーはほとんど含まれていないので、溶出物量がきわめて少なく、しかも該レンズ材料に煮沸処理などの後処理をきわめて短時間で施すことができるので、厚生省の定める溶出物試験に容易に合格するものである。

また、本発明の高含水性眼用レンズ材料は含水率がおよそ70~80%と高いものであるので、水分を含有させたばあい、かかる水分を介して気体透過性にすぐれるという効果を奏する。

また、本発明の高含水性眼用レンズ材料は、ポリマー(A)により補強され、一部これにより化学的に架橋されているのみならず、さらに架

— 57 —

特許出願人 株式会社メニコン  
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか1名